

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-241209

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)Int.Cl.  
C07C 57/055  
B01J 23/88  
// C07B 61/00

識別記号  
2115-4H  
300

府内整理番号  
C07C 57/055  
B01J 23/88  
C07B 61/00

F I  
A  
Z  
300

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全9頁)

(21)出願番号

特願平8-48562

(22)出願日

平成8年(1996)3月6日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 川尻 達也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 谷本 道雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 中村 大介

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(54)【発明の名称】アクリル酸の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 アクロレインまたはその含有ガスを分子状酸素で気相酸化する際にホットスポット部の発生またはホットスポット部での蓄熱を抑制しアクリル酸を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式:  $M_a V_b W_c A_d B_e C_f D_g O_h$  (AはSb又はSn、BはCu又はFe、CはMg、Ca、Sr、又はBaの、DはTi、Zr又はCe、a~hは原子数を表し、a=1 2の時  $2 \leq b \leq 1$  4、 $0 \leq c \leq 1$  2、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 1$  0、hは各元素の酸化状態によって定まる数である)の複合酸化物であって相異なる体積の複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割した複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるよう充填する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固定床多管型反応器を用いてアクリル酸を製造する方法において、

下記一般式：

$M_o A V_b W_c A d B e C f D g O h$

(式中、 $M_o$ はモリブデン、 $V$ はバナジウム、 $W$ はタンゲステン、 $A$ はアンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素、 $B$ は銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素、 $C$ はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、 $D$ はチタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、そして $O$ は酸素であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $h$ は、それぞれ、 $M_o$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子数を表し、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 10$ であり、 $h$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。) で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるように、充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

(2) 一つの反応帯に充填された触媒の体積とそれに隣接する反応帯に充填された触媒の体積との比が $1.2 / 1 \sim 2.7 / 1$ の範囲にある請求項1記載のアクリル酸の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固定床多管型反応器を用いてアクリル酸を製造する方法である。アクリル酸を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アクリル酸を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する方法あるいは触媒については、多くの提案がなされており、例えば特公昭44-26287号公報、特開昭47-8360号公報、特公昭53-43917号公報、特開平3-218334号公報などが挙げられる。これらの触媒のうちには、アクリル酸の収率が工業的見地からしてかなりの水準に達しているものもあり、実際にプロピレンの直接酸化法によるアクリル酸製造プロセスにおいて使用されているものもある。しかしながら、これらの触媒を用いてアクリル酸を工業的に製造するには種々の問題が生じる。問題の一つは、触媒層における高温部(以下、ホットスポット部といふ)の発生である。工業的には、目的生成物であるアクリル酸の生産性を上げることが要求されるが、そのためには一

般的に原料アクリル酸の濃度を高めたり、あるいは空間速度を高める方法がとられる。特に原料濃度を高める方法は、設備投資あるいは電力代などの用益費の面から有利であるが、反応熱の発生が大きくなり触媒層にホットスポット部が発生して過度の酸化反応が生じ、触媒性能の熱的劣化を生じたり、最悪の場合には暴走反応を引き起こすこともある。このため、ホットスポット部の温度を低く抑えるためのいくつかの提案がなされている。

例えば、特公昭53-30688号公報では、原料ガス10入口側の触媒を不活性物質で希釈する例が示されており、特公平7-10802号公報では、原料ガス入口側から出口側に向かって触媒活性物質の担持率を順次大きくする方法が提案されている。しかしながら、触媒を不活性物質で希釈する方法では、希釈用の不活性物質と触媒を均一に混合するために非常な努力を要し、また必ずしも均一に混合した状態で反応管に充填できないため満足のいく方法とはいえない。一方、触媒活性物質の担持率を制御する方法では触媒の製造が煩雑になるばかりでなく触媒充填時にも充填順序を間違えないよう必要以上の20注意がいるなどの問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決して、アクリル酸を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

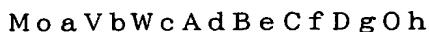
【0004】 すなわち、本発明の目的は、アクリル酸を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してアクリル酸を製造する際に、高負荷反応条件下においてもホットスポット部の発生またはホットスポット部における蓄熱を抑制し、アクリル酸を高い生産性をもって製造可能とともに、触媒寿命も改善されたアクリル酸の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 従来、本発明が取り扱おうとする接触気相酸化のような発熱反応においては、使用する触媒の寸法を大きくすると触媒間の伝熱が妨げられるため、かえってホットスポット部の温度が高くなると考えられていた。しかしながら、本発明者らは、触媒の寸法を大きくしてその体積を大きくするとむしろホットスポット部の温度が低下すること、また体積の異なる複数種の触媒を反応管の軸方向に複数個に分割された反応帯に原料ガス入口側より出口側に向かって体積が順次小さくなるように配置する、すなわち原料ガス入口に最も大きな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、一方原料ガス出口には最も小さな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、その間の反応帯は、原料ガス入口から出口側に向かって、順次より小さな体積を有する触媒を充填した反応帯とすることにより反応が安全かつ効率

的に行われ、触媒の寿命を損なうことなく生産性の向上が達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、固定床多管型反応器を用いてアクリレインまたはアクリレイン含有のガスを分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、下記一般式：



(式中、 $M_o$ はモリブデン、 $V$ はバナジウム、 $W$ はタンゲステン、 $A$ はアンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素、 $B$ は銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素、 $C$ はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、 $D$ はチタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素、そして $O$ は酸素であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $h$ は、それぞれ、 $M_o$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子数を表し、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 1$ であり、 $h$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。) で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の触媒を、各反応管内の触媒層を管軸方向に2層以上に分割して設けた複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるように、充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する出発原料は、アクリレインまたはアクリレイン含有ガスである。このアクリレインまたはアクリレイン含有ガスとしては、プロピレンを接触気相酸化することによって得られるアクリレイン含有の生成ガスをそのまま、あるいはアクリレインを分離し、必要に応じて、酸素、水蒸気その他のガスを添加して用いることもできる。

【0008】本発明で使用する酸化触媒は、前記一般式により表されるモリブデンおよびバナジウムを必須成分とする複合酸化物であり、モリブデン( $M_o$ )、バナジウム( $V$ )、タンゲステン( $W$ )、アンチモンおよびスズから選ばれた少なくとも一種の元素( $A$ )、銅および鉄から選ばれた少なくとも一種の元素( $B$ )、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の元素( $C$ )、チタン、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素( $D$ )および酸素の原子数を示す、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ および $g$ が、 $a=12$ の時、 $2 \leq b \leq 14$ 、 $0 \leq c \leq 12$ 、 $0 \leq d \leq 5$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、そして $0 \leq g \leq 10$ 、好ましくは $3 \leq b \leq 10$ 、 $0 \leq c \leq 10$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0.1 \leq e \leq 5$ 、 $0 \leq f \leq 2.5$ 、そして $0 \leq g \leq 8$ ( $h$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)の範囲にあるものである。

【0009】上記酸化触媒はこの種の触媒の調製に一般に用いられている各種方法によって調製することができる。触媒の調製に用いる出発原料には特に制限はなく、一般に使用される各金属元素のアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物などが用いられるが、複数の金属元素を含む化合物を用いてもよい。また、上記触媒活性成分を不活性な担体に担持してもよく、使用可能な担体の具体例としては、 $\alpha$ -アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、軽石、酸化ジルコニア、酸化チタン、シリカアルミナなどを挙げることができる。触媒調製時の熱処理温度(いわゆる焼成温度)については、特段の規定はなく、各反応帯に充填する触媒の熱処理温度は同一でも異なっていてもよい。しかし、本発明においては、原料ガス入口側の反応帯に充填する触媒として、それに隣接する原料ガス出口側の反応帯に充填する触媒に比べて、 $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ だけ高い温度で熱処理した触媒を用いると、ホットスポット部の発生もしくはホットスポット部の蓄熱をより効果的に抑制できて好適である。

【0010】上記酸化触媒の形状については特に制限はなく、球状、円柱状(ペレット状)、リング状、不定形などのいずれの形状でもよい。もちろん、球状の場合、真球である必要はなく実質的に球状であればよい。円柱状あるいはリング状についても同様である。酸化触媒の寸法(大きさ)については、充填する反応管の内径(D)に対する触媒の粒径(d)の比率 $D/d$ が $2/1 \sim 15/1$ 、特に $2.5/1 \sim 10/1$ になるよう選択するのが望ましい。ここで、触媒の粒径とは、球状の触媒の場合はその直径を、円柱もしくはリング状のものはその円柱部の直径を、その他の形状の場合は、触媒の任意の二端の距離の中で最長のものをさすものとする。なお、円柱状あるいはリング状の触媒の場合、その粒長は、粒長と粒径との比、すなわち粒長/粒径が $0.3/1 \sim 3/1$ の範囲から適宜選択するのが、触媒の製造上あるいは使用上の理由から好ましい。使用する反応管の内径は、 $10 \sim 50\text{ mm}$ 、特に $15 \sim 40\text{ mm}$ の範囲にあるのが望ましい。上記範囲内の比率 $D/d$ を有するような粒径の大きな触媒を用いると触媒層の圧力損失が低下し、原料ガスを反応器に導入するに要するエネルギーなどを低減することができる。

【0011】本発明においては、固定床多管型反応器を使用し、各反応管内の触媒層、すなわち触媒充填部にその管軸方向に複数個の反応帯を設ける。反応帯の数は、その効果を最大にするよう適宜決定されるが、反応帯の数が多すぎると触媒充填作業が煩雑となるなどの新たな問題が発生するので工業的には $2 \sim 6$ 程度が望ましい。

【0012】本発明においては、前記一般式で表される複合酸化物であって、相異なる体積を有する複数種の酸化触媒を用意し、これら触媒を複数個の反応帯に、各反応帯内の触媒の体積が原料ガス入口側から出口側に向かって順次小さくなるように、充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

って順次小さくなるように、充填する。すなわち、原料ガス入口に最も大きな体積を有する触媒を充填した反応帯を、一方原料ガス出口には最も小さな体積を有する触媒を充填した反応帯を設け、その間の反応帯は、原料ガス入口から出口側に向かって、順次より小さな体積を有する触媒を充填した反応帯とすることが重要である。

【0013】本発明にいう体積とは、同一反応帯に充填される触媒（粒）の平均値であり、便宜上、同一反応帯に充填する触媒（粒）から任意に選ばれた10個の触媒の体積の平均値とことができる。触媒がリング状のような中空部分を含む形状の場合には、その最外郭の形状が占める体積をもって本発明にいう体積とする。その他の球状または円柱状の触媒の場合、その体積は通常の計算法によって求めることができる。また、本発明にいう体積とは、前記触媒成分を一定の形状にした成型触媒の場合には、その成型触媒の体積であり、また触媒成分を担体上に担持した担持触媒の場合には、その担体を含めた担持触媒の体積を意味する。

【0014】なお、本発明において、同一反応帯に充填する触媒としては、実質的に同一な体積を有する触媒を充填するのが望ましい。したがって、実質的に同一な体積を有する触媒を使用する場合には、その触媒（粒）の一つの体積をもって、本発明にいう体積もしくは平均体積とができる。

【0015】さらに、本発明においては、一つの反応帯に充填された触媒の体積とそれに隣接する反応帯に充填された触媒の体積との比が1.2/1~27/1、好ましくは1.5/1~24/1の範囲となるように調整することがホットスポット部における蓄熱の防止のためにも、反応を効果的に行うにも望ましい。上記体積比が1.2/1より小さいと、相異なる体積を有する複数種の触媒を用いる効果が十分に得られず、反応帯の数を多くすることが必要となり、大きさの異なる多くの触媒を準備したり、触媒の充填に多大の労力を要するようになる。一方、体積比が27/1より大きい場合にも同様に相異なる体積を有する複数種の触媒を用いる効果が十分に得られず、ガス入口側の触媒層長が著しく長くなったり、出口側の触媒が小粒となるため触媒層での圧力損失が大きくなるなどの不都合が生じる。

【0016】反応管内の管軸方向に複数個設けられる各反応帯の長さは、上記のようにして選ばれた触媒がその効果を最大に発揮するように適宜決定すればよい。通常、反応ガス入口側に充填される最大体積を有する触媒の反応帯の長さは、全触媒層長の10~80%であり、好ましくは15~70%である。

【0017】本発明において、複数個の反応帯に充填される複数種の触媒の組成は、同一でも、異なっていてよい。異なった組成の組み合わせであっても、体積の異なる触媒を複数種用いることによって、ホットスポット部の温度は抑制され本発明の効果を得ることができる。

ただし、同一の反応帯に充填する触媒は同一組成のものを用いるのが触媒活性の均一化、作業性などを考慮すると好ましい。したがって、同一反応帯には同一組成および実質的に同一な体積を有する触媒を充填するのが好ましい。

【0018】本発明において、各反応帯に充填する触媒は、触媒成分を一定の形状にした成型触媒であっても、触媒成分を一定の形状を有する任意の不活性な担体上に担持させた担持触媒でも、あるいはこれら成型触媒と担持触媒との組み合せであってもよい。また、各反応帯に充填する触媒の形状は同一でも、あるいは異なっていてもよいが、通常、同一反応帯には同一形状の成型触媒および/または担持触媒を充填するのが好ましい。

【0019】担持型触媒の場合、各反応帯に充填される触媒の担体に対する触媒成分の割合は、同一でも、あるいは異なっていてもよいが、通常、同一な担持率の触媒を用いるほうが触媒製造の上からは簡便であり、また触媒寿命の面からも有利である。

【0020】  
20 【発明の効果】前記一般式で表される複合酸化物からなり、体積の異なる複数種の触媒を、原料ガス入口側から出口側に向かって体積がより小さくなるように複数個の反応帯に充填することによって、ホットスポット部の発生もしくはホットスポット部における蓄熱を抑制することが可能となり、目的生成物質であるアクリル酸の収率を損なうことなく、高収率で反応を長期に継続することができる。

【0021】また、前記D/dが2/1~15/1の範囲にある粒径の大きい触媒を効果的に用いることによって、従来の希釈方法やその他の方法に比べ触媒層の圧力損失を低下させることができるので、送風機の電力費の低下など省エネルギー化を達成することもできる。

【0022】さらに、ホットスポット部の触媒層温度が抑制され反応が触媒層全体でより均一に行われるため、局所的な触媒劣化や損傷がなくなり、触媒寿命が延長されるなどの効果も得ることができる。

【0023】  
30 【実施例】以下、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】なお、アクリレイン反応率（モル%）およびアクリル酸収率（モル%）は次の式によって求めた。

【0025】アクリレイン反応率（モル%） = (反応したアクリレインのモル数 ÷ 供給したアクリレインのモル数) × 100

アクリル酸の収率（モル%） = (生成したアクリル酸のモル数 ÷ 供給したアクリレインのモル数) × 100

実施例 1

水3000mlを加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム1014gおよびメタバナジン酸

50 アンモニウム224gを溶解した。別に、水6000m

1を加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅231g、パラタンクスチン酸アンモニウム323gおよび硝酸ストロンチウム20gを溶解した。得られた2つの水溶液を混合し十分加熱攪拌した後120°Cで乾燥させた。得られた乾燥固体物を約100メッシュに粉碎した後、打錠成型機にて外直径10mm、内直径2mm、高さ10mmおよび外直径5mm、内直径2mm、高さ5mmのリング状に成型した後、400°Cにて6時間空気流通下で熱処理して触媒を得た。これらの触媒を、それぞれ、触媒1(外径10mm)、触媒2(外径5mm)とする。この触媒の酸素を除く金属元素組成は次のとおりであった。

【0026】Mo12V4W2.5Cu2Sr0.2

これらの触媒を、溶融硝酸塩浴にて加熱された内径25mmのステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒1の層長1000mm、触媒2の層長2000mmとなるように充填し、下記の組成の反応ガスを、空間速度(SV)2000Hr<sup>-1</sup>で導入し反応させた。

【0027】

アクリレイン	8容量%
酸素	10容量%
水蒸気	44容量%
窒素等の不活性ガス	40容量%

反応は暴走などの異常反応もなく開始され、安定して推

移した。

【0028】この反応に用いた2種類の触媒の形状、体積および体積比を表1に、また反応結果を表2に示した。なお、反応時間に応じて硝酸塩浴温度を変更した。

【0029】実施例2

水3000mlを加熱攪拌しながら、この中にパラモリブデン酸アンモニウム1014gおよびメタバナジン酸アンモニウム224gを溶解した。別に、水6000mlを加熱攪拌しながら、この中に硝酸銅231g、パラタンクスチン酸アンモニウム323gおよび硝酸ストロンチウム20gを溶解した。得られた2つの水溶液を混合し湯浴上の磁性蒸発器に入れ、 $\alpha$ -アルミナからなり表面積1m<sup>2</sup>/g以下の平均直径8mmの球状担体2500gと共に攪拌させながら蒸発乾固させ触媒成分を担体に付着させた後、400°Cにて6時間空気流通下で熱処理して触媒3を得た。次に、担体を直径5mmの球状のものに変えた以外は同様にして、触媒4を得た。

【0030】実施例1において、触媒1および2の代わりに上記触媒3および4を用いた以外は同様にして酸化

20 反応を行った。この反応に用いた2種類の触媒の形状、体積および体積比を表1に、また反応結果を表2に示した。

【0031】

【表1】

実施例	触媒種	形状	体積 (mm <sup>3</sup> )	体積比
1	触媒1	リング状	785.4	8.0/1
	触媒2	リング状	98.2	—
2	触媒3	球状	268.1	4.1/1
	触媒4	球状	65.5	—
3	触媒5	リング状	169.7	1.7/1
	触媒6	リング状	98.2	—
4	触媒7	リング状	1357.2	3.4/1
	触媒8	リング状	402.1	4.1/1
	触媒9	リング状	98.2	—
5	触媒10	球状	523.6	23.3/1
	触媒11	球状	22.5	—

体積比：下段の反応帯中の触媒に対する体積比

【0032】

【表2】

実施例	反応時間 (時間)	塩浴温度 (°C)	触媒層最高温度 (°C)			アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
			1層目	2層目	3層目		
1	初期	250	308	305	—	99.3	94.0
	2000	252	307	305	—	99.4	94.1
	8000	255	311	309	—	99.5	94.0
2	初期	245	310	298	—	99.4	94.0
	2000	246	308	300	—	99.3	93.9
	8000	249	311	302	—	99.5	94.2

【0033】なお、触媒層最高温度は反応ガス入口側から各々の反応帯を、順に1層目、2層目、3層目とする。以下、表2、表3も同様である。

【0034】比較例1

実施例1において、触媒として触媒1のみを触媒層長3000mmで充填した以外は実施例1と同様にして反応

を行った。反応初期から塩浴温度が高く、アクリル酸収率は低水準であった。また、アクリレイン反応率を一定に保つため塩浴温度を上昇させたが、この塩浴温度の時間的な上昇も早かった。反応結果を表3に示した。

【0035】比較例2

実施例1において、触媒として触媒2のみを触媒層長3

000 mmで充填した以外は実施例1と同様にして反応を開始したが、触媒層ホットスポット部の温度が400°Cを超えると反応状態が不安定になり反応を継続できなかった。

#### 【0036】比較例3

実施例2において、触媒3のみを触媒層長3000 mmで充填した以外は実施例2と同様にして反応を行った。反応結果を表3に示した。

比較例	反応時間 (時間)	塩浴温度 (°C)	触媒層最高温度 (°C)			アクリル酸 収率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
			1層目	2層目	3層目		
1	初期	265	330	—	—	98.0	90.5
	2000	270	332	—	—	98.5	91.0
	8000	280	340	—	—	97.3	89.9
3	初期	260	328	—	—	97.5	90.5
	2000	265	330	—	—	98.0	91.5
	8000	275	335	—	—	97.0	90.2

#### 【0039】実施例3

アンチモン原料として三酸化アンチモンを、またチタン原料として二酸化チタンを用いた以外は、実施例1と同様の方法で外径6 mm、内径2 mm、長さ6 mmのリング状の触媒5と外径5 mm、内径2 mm、長さ5 mmのリング状の触媒6を得た。これらの触媒の酸素を除く組成は以下の通りであった。

#### 【0040】Mo12V7W1.2Sb1Cu3Ti3

このようして得られた触媒を、溶融硝酸塩浴にて加熱された内径20 mmのステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒5の層長800 mm、触媒6の層長2200 mmとなるように充填し、下記の組成の反応ガスを、空間速度(SV) 2000 H<sup>-1</sup>で導入し反応させた。

#### 【0041】

アクリレイン	12容量%
酸素	14容量%
水蒸気	21容量%
窒素等の不活性ガス	53容量%

この反応に用いた2種類の触媒の形状、体積および体積比を表1に、また反応結果を表4に示した。

#### 【0042】実施例4

鉄の原料として硝酸第二鉄を、バリウムの原料として硝酸バリウムを、セリウムの原料として酸化セリウムを用いた以外は、実施例1と同様の方法にして、外径12 mm、内径4 mm、長さ12 mmのリング状の触媒7、外

#### 【0037】比較例4

実施例2において、触媒4のみを触媒層長3000 mmで充填した以外は実施例2と同様にして反応を開始したが、触媒層ホットスポット部の温度が400°Cを超えると反応状態が不安定になり反応を継続できなかった。

#### 【0038】

#### 【表3】

径8 mm、内径2 mm、長さ8 mmのリング状の触媒8、および外径5 mm、内径2 mm、長さ5 mmの触媒9を調製し、溶融硝酸塩浴にて加熱された内径30 mmのステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒7の層長1000 mm、触媒8の層長1000 mm、触媒9の層長1000 mmとなるように充填し、実施例3と同じ反応条件にて反応させた。この反応に用いた3種類の触媒の形状、体積および体積比を表1に、また反応結果を表4に示した。

【0043】なお、触媒7、8および9の酸素を除いた組成は、以下の通りであった。

#### 【0044】Mo12V6W0.5Fe2.5Ba0.5Ce2

#### 実施例5

ジルコニウム原料として酸化ジルコニウムを、カルシウム原料として水酸化カルシウムを用いた以外は、実施例2と同様な方法で直径10 mmの球状の触媒10と直径3.5 mmの球状の触媒11を得た。これら触媒の酸素を除いた組成は以下の通りであった。

#### 【0045】Mo12V6W1.5Cu2Zr1.5Ca0.5

溶融硝酸塩浴にて加熱された内径25 mmのステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒10の層長1200 mm、触媒11の層長1800 mmとなるように充填し、プロピレンを含有してなる原料ガスをモリブデン-ビスマス系の触媒存在下に接触気相酸化して得られた下記組成の反応ガスを空間速度(SV) 2000 H<sup>-1</sup>で導入し反応させた。

## 【0046】

アクリレイン 8容量%  
酸素 10容量%  
水蒸気 20容量%  
未反応プロピレンおよび  
副生有機化合物 2容量%

窒素等の不活性ガス 60容量%

この反応に用いた2種類の触媒の形状、体積および体積比を表1に、また反応結果を表4に示した。

## 【0047】

【表4】

実施例	反応時間 (時間)	塩浴温度 (°C)	触媒層最高温度 (°C)			アクリレイン 反応率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
			1層目	2層目	3層目		
3	初期	250	325	320	—	99.4	94.3
	2000	250	321	318	—	99.3	94.1
	8000	255	328	325	—	99.4	94.2
4	初期	245	313	314	314	99.0	94.0
	2000	246	313	315	314	99.2	94.1
	8000	250	318	319	319	99.2	94.0
5	初期	250	303	320	—	99.4	93.8
	2000	253	303	321	—	99.3	93.7
	8000	260	305	318	—	99.2	93.9

## 【0048】実施例6

マグネシウム原料として酸化マグネシウムを用いた以外は、実施例2と同様にして、直径6mmの球状の触媒12と直径8mmの球状の触媒13を、スズの原料として酸化スズを、チタンの原料として二酸化チタンを用いた以外は実施例1と同様にして外径6mm、内径2mm、長さ4mmのリング状触媒14を得た。この時、触媒12および13の酸素を除く組成は以下の通りであった。

## 【0049】Mo12V6W2Cu1.5Mg0.1

また、触媒14の酸素を除く組成は以下の通りであった。

## 【0050】Mo12V4Sn0.5W2Cu2Ti2

実施例1の条件にて反応を行ったところ、触媒12のみを3000mm充填した場合と、触媒14のみを3000mm充填した場合には、どちらも触媒層温度が高く暴走反応が起きる危険があったため反応を行うことができなかった。また、触媒13のみを3000mm充填した場合は、反応は無事に開始されたが、反応開始から5日目で反応温度270°C、触媒層最高温度330°Cにてアクリレイン反応率97.5モル%、アクリル酸収率89.5モル%を得た。

【0051】一方、反応ガス入口側に触媒13を1000mm、出口側に触媒14を2000mm充填して同じ

反応を行ったところ、反応は無事に開始され、反応開始から5日目で反応温度252°Cにてアクリレイン反応率99.5モル%、アクリル酸収率94.5モル%を得た。この時の触媒層最高温度は、305°Cであった。なお、触媒14に対する触媒13の体積比は4.7/1である。

## 【0052】実施例7

実施例2の方法に準じて、直径6mmの球状 $\alpha$ -アルミニナを用い、下記の組成の触媒15を調製した。なお、触媒調製時の熱処理温度は400°Cであった。

## 【0053】Mo12V5W1.5Cu2.5Sr0.1

以下、実施例1において、触媒1および触媒2の代わりに、上記触媒15を単独で用い、反応温度を255°Cにした以外は、実施例1と同様にして酸化反応を行ったところ、触媒層のホットスポット部の温度が380°Cを超えて、反応を続けることができなかつたため反応を中止した。

【0054】また、上記触媒15の調製において、触媒調製時の熱処理温度を420°Cに変更した以外は同様にして触媒16を調製した。以下、実施例1において、触媒1および触媒2の代わりに、触媒15および触媒16を用い、反応管に反応ガス入口側から順に触媒16を500mm、触媒15を1500mm充填した以外は実施

例1と同様に酸化反応を行ったところ、触媒層中のホットスポット部の温度は340°Cに低下したが、アクリロイン反応率99.7モル%、アクリル酸の収率は89.0モル%であった。

【0055】そこで、直径8mmの $\alpha$ -アルミナを用いた以外は、触媒16と同様にして触媒17を調製した。次に、実施例1において、触媒1および触媒2の代わりに触媒15および触媒17を用い、反応管に反応ガス入

口側から順に触媒17を500mm、触媒15を150mm充填した以外は実施例1と同様に酸化反応を行ったところ、触媒層中のホットスポット部の温度は300°Cに低下し、アクリロイン反応率99.4モル%、アクリル酸収率94.2モル%であった。なお、触媒15に対する触媒17の体積比は2.4/1である。

【0056】

